

Аналитические возможности спектрального комплекса «Гранд-Поток» при сцинтилляционном определении содержания золота и серебра в геологических пробах

**А.А. Дзюба^{1,2,3}, *В.А. Лабусов^{1,2,3}, И.Е. Васильева⁴,
Е.В. Шабанова⁴, С.А. Бабин^{1,2}**

¹Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 1

²ООО «ВМК-Оптоэлектроника»,
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 1

³Новосибирский государственный технический университет,
Российская Федерация, 630092, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

⁴Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, Фаворского, 1а

*Адрес для переписки: Лабусов Владимир Александрович, E-mail: labusov@vmk.iae.nsk.su

Поступила в редакцию 11 октября 2016 г., после исправления – 25 октября 2016 г.

Введение. С целью снижения пределов обнаружения золота при анализе порошковых геологических проб методом сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектроскопии быстродействующий анализатор МАЭС выполнен в виде комбинированной гибридной сборки из 12 линеек фотодетекторов БЛПП-369М1 и одной более чувствительной линейки БЛПП-2000. Данное исследование направлено на изучение аналитических возможностей спектрального комплекса «Гранд-Поток», оснащенного таким анализатором, с введением вещества в плазму дуги по способу просыпки-вдувания. Экспериментальная часть. Испытания проведены на двух идентичных комплексах «Гранд-Поток» с минимальной базовой экспозицией 3 мс. Высокочувствительная линейка БЛПП-2000 была установлена в спектральном диапазоне 258-269 нм. В ходе работы было изучено 16 стандартных образцов горных пород, рыхлых отложений, почв, руд и продуктов их переработки с содержанием золота от 0.002 до 34 г/т и серебра от 0.05 до 34 г/т. Результаты и их обсуждение. Значения относительного среднеквадратичного отклонения при определении золота варьировались от 1.6 до 38 % для рудных и техногенных стандартных образцов и от 13 до 170 % для горных пород и почв, при определении серебра – от 1 до 55 % в диапазоне 4-х порядков содержания. Количество стандартных образцов с завышенным или заниженным значением валового содержания золота и серебра примерно одинаково, что свидетельствует о возможности улучшения точности САЭС после установления источников систематических погрешностей. Анализ зависимости количества частиц от валового содержания показал, что с увеличением валового содержания количество частиц, содержащих золото или серебро, в порошковой пробе монотонно растёт до концентраций 2 г/т и 0.3 г/т соответственно. Начиная с этих содержаний, вспышки аналитов перестают разделяться по времени. Выводы. Хорошая повторяемость результатов определения валового содержания золота и серебра в минеральном сырье указывает на возможность аттестации методики согласно ОСТ 41-08-205-2004.

Ключевые слова: сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектроскопия, спектральный комплекс «Гранд-Поток», быстродействующий анализатор МАЭС, золото, серебро, геологические порошковые пробы.

Analytical capabilities of “Grand-Potok” spectral system for the scintillation determination of gold and silver in geological samples

A.A. Dzyuba^{1,2,3}, *V.A. Labusov^{1,2,3}, I.E. Vasil'eva,
E.V. Shabanova⁴, S.A. Babin^{1,2}

¹*Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Koptiyuga 1, Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

²*VMK-Optoelektronika, pr. Akademika Koptiyuga 1, Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

³*Novosibirsk State Technical University, pr. K. Marksa 20, Novosibirsk 630092, Russian Federation*

⁴*Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Favorskogo 1a, Irkutsk, 664033, Russian Federation*

*Corresponding author: Labusov Vladimir Aleksandrovich, E-mail: labusov@vmk.iae.nsk.su

Submitted 11 October 2016, received in revised form 25 October 2016

Introduction. In order to reduce the detection limits of gold in the analysis of powder geological samples, a high-speed multichannel analyzer of emission spectra (MAES) was designed as a combined hybrid assembly consisting of 12 arrays of BLPP-369M1 photodetectors and one more sensitive array of BLPP-2000 photodetectors. This study aimed to examine the analytical capabilities of a “Grand-Potok” spectral complex equipped with this analyzer and used the spill-injection method to introduce the sample material into the plasma arc. **Experimental part.** Tests were carried out on the two identical “Grand-Potok” systems with a minimum basic exposure of 3ms. The high-sensitivity BLPP-2000 array was set in the spectral range of 258-269 nm. 16 standard samples of rocks, loose sediments, soils, ores and their processing products with a gold content of 0.002 to 34 g/t and a silver content of 0.05 to 34 g/t were tested. **Results and its discussion.** For the gold determination the relative standard deviation varied from 1.6 to 38% for the ore and industrial standard samples and from 13 to 170% for rocks and soils, and for the silver determination it varied from 1 to 55% for a content range of 4 orders of magnitude. The number of standard samples with overestimated or underestimated total gold and silver contents was approximately the same indicating the possibility of improving the accuracy of scintillation atomic emission spectrometry after identifying systematic error sources. Analysis of the dependence of the amount of particles on the total content showed that with the increasing total content the amount of particles containing gold or silver in powder samples increased monotonically to a concentration of 2 g/m and 0.3 g/m respectively. Starting from these contents, the flashes of analytes were no longer separated in time. **Conclusions.** Good reproducibility of the results of determination for the total gold and silver contents in mineral raw materials indicated that the method could be certified according to State Standard OST 41-08-205-2004.

Keywords: Scintillation atomic emission spectrometry, Grand-Potok spectral system, high-speed multichannel analyzer of emission spectra (MAES), gold, silver, powder geological samples.

ВВЕДЕНИЕ

Сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектрометрия (САЭС) обеспечивает возможность прямого определения кларковых содержания благородных металлов в порошковых пробах, в том числе трудновскрываемых горных пород и руд сложного состава. При этом не требуется переведение проб в раствор и отделение аналитов от матрицы. В настоящее время пределы обнаружения валового содержания методом САЭС составляют [1]: Au – 0.004; Ag – 0.05; Pd – 0.0013; Pt – 0.03 г/т, однако результаты анализа обычно являются полуколичественными. При использовании спектрального комплекса, сформированного из спектрографа СТЭ-1, анализатора МАЭС с высоким временным

разрешением на основе линеек фотодиодов БЛПП-369М4 и установки «Поток» для введения порошковых проб в электрическую дугу по способу просыпки-вдувания, в работах [1, 2] были показаны преимущества САЭС, которые заключаются в простоте и экспрессности выполнения анализа. Использование метода экономически оправдано при поисковых геологоразведочных работах и разбраковке проб перед выполнением дорогостоящих аналитических исследований. Поэтому для широкого применения экспрессного и высокочувствительного метода САЭС компания «ВМК-Оптоэлектроника» на базе серийно выпускаемого оборудования для атомно-эмиссионного анализа разработала комплекс «Гранд-Поток», который включает светосильный спектрометр

«Гранд» [3] и быстродействующий анализатор МАЭС, представленный комбинированной гибридной сборкой из 12 линеек фотодетекторов БЛПП-369М1 и одной более чувствительной линейки фотодетекторов БЛПП-2000 [4].

Целью данной работы явилось изучение аналитических возможностей спектрального комплекса «Гранд-Поток» при сцинтилляционном атомно-эмиссионном определении валового содержания золота и серебра, изменяющегося от кларкового до рудного, в 16 стандартных образцах (СО) различного состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В табл. 1 перечислены использованные в исследовании 16 СО горных пород, рыхлых отложений, почв, руд и продуктов их переработки с содержанием золота от 0.002 до 34 г/т и серебра от 0.05

до 34 г/т. Образцы, по которым проводилась градуировка (обучающая выборка), выделены жирным шрифтом, для контроля правильности (тестовая выборка) – без выделения. Для любого образца из обучающей или тестовой выборки были получены четыре спектра, каждый из которых характеризовал индивидуальную навеску 150 мг. В этом случае среднее валовое содержание описывало 600 мг вещества.

Испытания проведены на двух комплексах «Гранд-Поток» с минимальной базовой экспозицией 3 мс. Анализаторы МАЭС имели улучшенные характеристики отношения сигнал/шум за счёт расположения линейки фотодетекторов БЛПП-2000 в диапазоне длин волн 258-269 нм [4]. Режим работы установки «Поток» соответствовал предложенным в работе [1]: дуга переменного непрерывного тока ± 22 А с частотой 100 Гц; обжиг электродов – 30 А в течение 2 с; скорость подачи вещества в плазму

Таблица 1

Стандартные образцы из обучающей и тестовой выборок (жирным шрифтом выделены СО, участвующие в градуировке)

Table 1

Standard specimens from the training and test samples (the standard specimens involved in the calibration are in bold)

Индекс СО	Номер по реестру страны-производителя	Тип СО	Аттестованное или рекомендованное содержание, г/т	
			Au	Ag
ОСО 63-86	ОСО 63-86, Казахстан	Почва	0.023 ± 0.003	-
ОСО 64-86	KZ.03/01.00208-2010, Казахстан	Почва	0.0076 ± 0.0008	-
ОСО 65-86	KZ.03/01.00209-2010, Казахстан	Почва	0.0067 ± 0.0011	-
СГХМ-4	ГСО 3486-86, РФ	Алюмосиликатные рыхлые отложения	0.11	34
СГД-2А	ГСО 8670-2005, РФ	Габбро-эссекситовое	0.004	0.09
СТ-2А	ГСО 8671-2005, РФ	Трапп	0.0026	0.05
СЧС-1	ГСО 8549-2004, РФ	Сланец черный	0.1 ± 0.02	0.1 ± 0.02
СЛг-1	ГСО 8550-2004, РФ	Сланец черный (руда Сухого Лога)	2.5 ± 0.3	0.47 ± 0.08
РСР-1	ОСО 202-90, РФ	Руда сульфидно-полиметаллическая	1.44 ± 0.05	29 ± 0.5
РЗ-6	ОСО 283-96, РФ	Руда золотосульфидная	4.1 ± 0.1	0.73 ± 0.08
РКЗ-7	ОСО 494-11, РФ	Руда кварцевая золотосодержащая	0.076 ± 0.006	-
СЗР-3	ГСО 8815-2006, РФ	Золотосодержащая руда	4.25 ± 0.11	0.715 ± 0.009
СЗР-4	ГСО 8816-2006, РФ	Золотосодержащая руда	2.13 ± 0.05	0.36 ± 0.003
СЗХ-3	ГСО 2740-83, РФ	Хвосты флотации золотосодержащей руды	0.9 ± 0.1	0.31 ± 0.02
ОВН Au	USZ 21.98, Монголия	Хвосты флотации золотосодержащей руды	3.7 ± 0.58	0.68
СЗК-3	ГСО 2739-83, РФ	Флотоконцентрат золотосодержащей руды	34 ± 1	5.7 ± 0.3

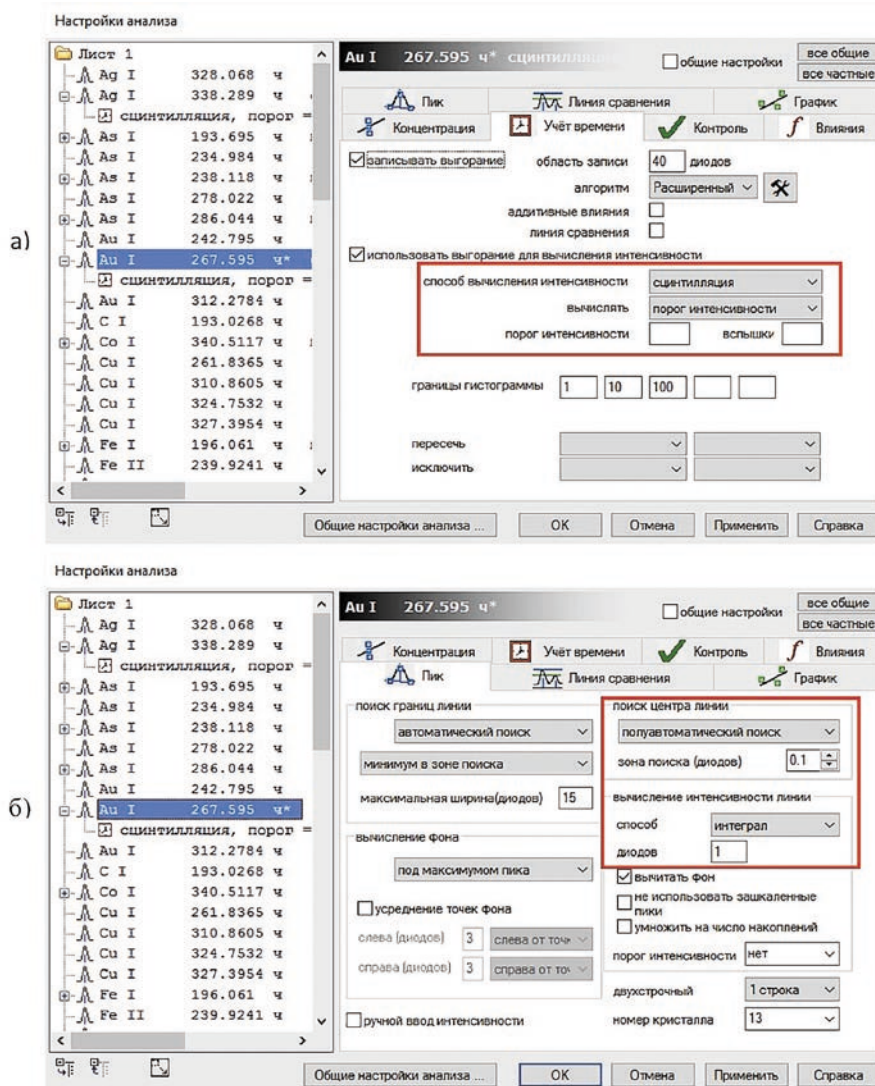


Рис. 1. Окна настроек анализа: а – записи сцинтилляционных спектров, б – вычисления аналитических параметров каждой вспышки на линии золота

Fig. 1. Analysis setting windows: a) scintillation spectrum records; b) calculations of analytical parameters of each flash on the gold line

дугового разряда – 13 мм/с. Регистрация и обработка спектров выполнены в программном обеспечении Атом 3.3. Запись сцинтилляционных сигналов в спектрах СО производили в течение 16.5 с: линию Au I 267.595 нм регистрировали с помощью

линейки фотодетекторов БЛПП-2000, а линию Ag I 328.068 нм – линейки БЛПП-369М1.

Для каждой вспышки (сцинтилляции) на линиях золота и серебра в спектрах, записанных в режиме «Сцинтилляция» (рис. 1а), в табл. 2 представлены способы вычисления аналитических параметров (рис. 1б) и настройки алгоритмов обработки слабых сигналов.

Для линий золота и серебра использован алгоритм обработки сигналов «Расширенный» [5], в котором «Характерный уровень шума» (рис. 2) – это среднеквадратическое отклонение (СКО) зарегистрированного спектра при анализе «пустой» пробы (без сцинтилляционных вспышек на линии аналита). Согласно этому параметру точки фона в окрестности аналитической линии выделяются по 3σ -критерию с последующим вычитанием аппроксимированного фона из текущего спектра. В качестве «пустой» пробы следует использовать

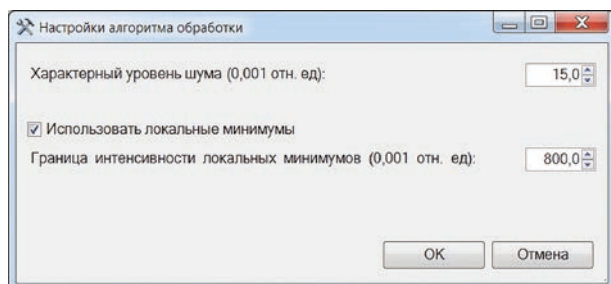


Рис. 2. Окно настроек алгоритма «Расширенный» для обработки сигналов золота

Fig. 2. Setting window of the “Extended” algorithm for gold signal processing

Таблица 2

Условия настройки алгоритма обработки сигналов на линиях золота и серебра и вычисления аналитических параметров в режиме «сцинтилляция»

Table 2

Conditions of setting the signal processing algorithm on the gold and silver lines and calculations of analytical parameters in the scintillation mode

Характеристики	Условия настройки и вычисления	Аналитическая линия	
		Au 267.595 нм ¹	Ag 328.068 нм ²
Пика	Поиск границ линии	Минимум в зоне поиска, максимальная ширина ± 15 диодов	Минимум в зоне поиска, максимальная ширина ± 15 диодов
	Поиск центра линии	Полуавтоматический поиск в зоне 0.1 диода	Полуавтоматический поиск в зоне 0.1 диода
	Количество диодов для вычисления интенсивности линии	1	1
Алгоритма	Порог интенсивности	0.077	0.025
	Алгоритм обработки сигнала	Расширенный	Расширенный
	Характерный уровень шума	$15 \cdot 10^{-3}$ отн. ед.	$5 \cdot 10^{-3}$ отн. ед.
	Граница интенсивности локальных минимумов	$800 \cdot 10^{-3}$ отн. ед.	-

Примечания: регистрируется с помощью линейки фотодетекторов: 1 – БЛПП-2000, 2 – БЛПП-369М1.

образцы с содержанием аналита ниже его кларковых значений: серебра – $2 \cdot 10^{-6}$ % мас., золота на порядок ниже – $4 \cdot 10^{-7}$ % мас. [6]. СКО зарегистрированного спектра указано в окне с графиком зависимости интенсивности аналитической линии от времени (рис. 3). При построении графика поле «Порог интенсивности» должно быть пустым (рис. 1а, выделено красной рамкой), «Зона поиска центра линии» – минимальной и «Вычисление интенсивности линии» – интеграл по одному диоду (рис. 1б, выделено красной рамкой). В случаях присутствия вблизи аналитической линии интенсивных мешающих линий более корректная аппроксимация фона достигается с по-

мощью выделения локальных минимумов, не удовлетворяющих 3σ -критерию. Подробно работа алгоритма описана в статье [5]. В результате работы алгоритма отфильтровываются вспышки на линии аналита, интенсивность которых превышает установленный «Порог интенсивности» [7]. Далее выделенные сцинтилляции за время полной регистрации спектра образца используются для формирования суммарного аналитического сигнала, который является интегралом по времени интенсивности вспышек на аналитической линии. Суммарный аналитический сигнал используется для градуировки и нахождения валового содержания аналита.

Запись вспышек частиц-носителей золота в 150 мг образца почвы ОСО 65-86 за время полной экспозиции обработана и графически представлена на рис. 3. В спектре выделено 26 сцинтилляций (эмиссионных вспышек от частиц-носителей золота), сумме интенсивностей которых приписано содержание золота 0.0067 г/т (табл. 1).

Полученные и обработанные в описанных условиях спектры стандартных образцов из обучающей выборки (выделены жирным шрифтом в табл. 1) использованы для построения линейных градуировок в билוגарифмических координатах (рис. 4). Угол наклона градуировочных графиков близок к 45° что свидетельствует об оптимальности выбранных условий получения, регистрации и обработки аналитических сигналов в широком диапазоне содержания золота и серебра.

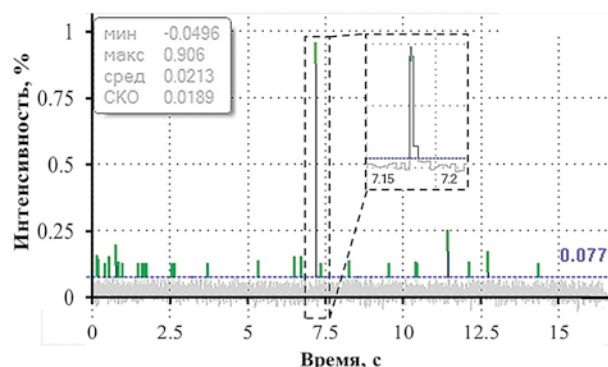


Рис. 3. Сцинтилляции частиц-носителей золота на линии Au 267.595 нм в спектре образца почвы ОСО 65-86

Fig. 3. Scintillations of gold carrier particles on the Au 267.595 nm line in the spectrum of the OSO 65-86 soil sample

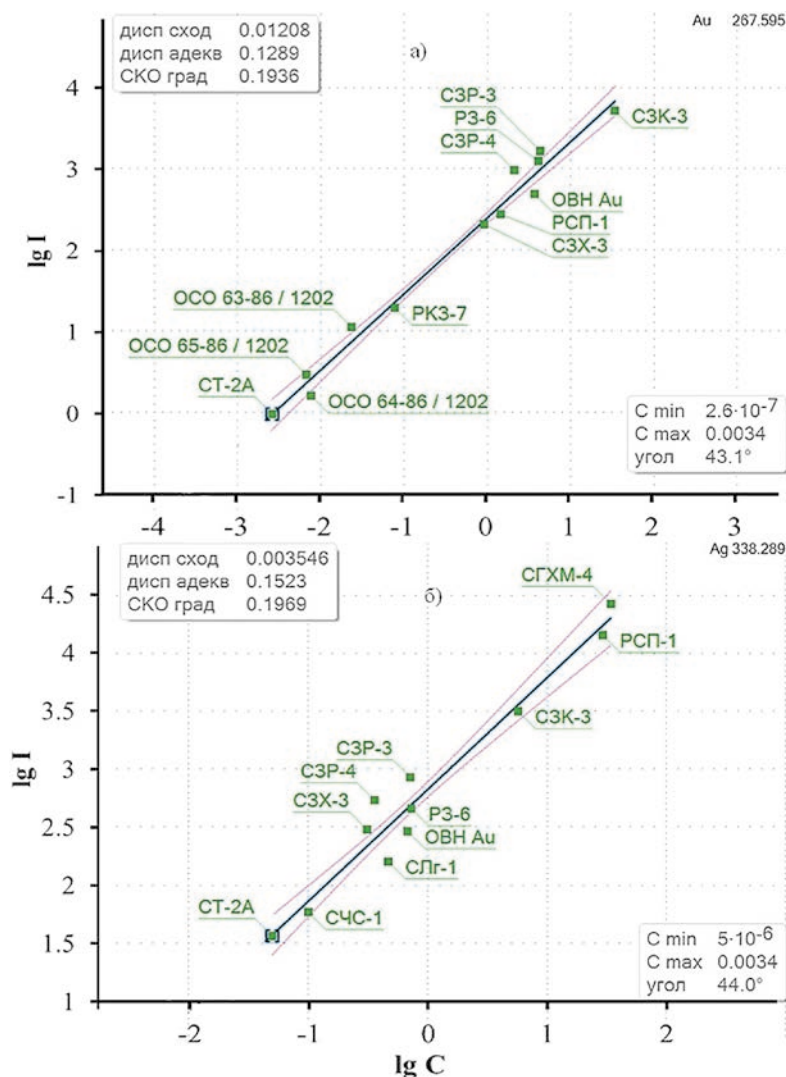


Рис. 4. Градуировочные зависимости интенсивности I (%) спектральных линий золота (а) и серебра (б) от их концентрации C (г/т) в СО

Fig. 4. Calibration curves of the spectral line intensity I (%) of gold (a) and silver (b) versus their concentration C (g/t) in the standard specimen

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Валовые содержания золота и серебра в СО

В течение нескольких месяцев для определения золота и серебра в СО были получены, зарегистрированы и обработаны спектры СО восемью обучающими выборками и построены восемь независимых линейных градуировок, которые были дополнены тестовыми выборками. Спектры СО из тестовой выборки не участвовали в градуировках, поэтому, чтобы использовать стандартный образец из обучающей выборки для тестирования, регистрировали его новые спектры. При расчетах использовали все полученные данные без исключения грубых промахов. По всем данным были рассчитаны статистические характеристики результатов определения валовых содержаний Au и Ag для каждого СО: измеренные средние валовые содержания, относительная систематическая погрешность (ОСП, %), относительное среднеквадратичное отклоне-

ние (ОСКО) результатов от среднего и диапазоны их вариации (табл. 3).

ОСКО результатов параллельных измерений между собой для каждого СО характеризует однородность распределения частиц аналита в проанализированной (600 мг) массе СО и зависит от числа выполненных измерений. При определении Au наименьшие значения размаха ОСКО ($1.6 \div 38$ %) получены для рудных и техногенных СО по сравнению с горными породами и почвами ($13 \div 170$ %). Значения ОСКО при определении серебра варьируются от 1 до 55 % в диапазоне 4 порядков содержания. Вариации в диапазонах ОСКО для золота и серебра связаны с отличием их кларковых содержаний более чем на порядок и соответствуют теоретической модели о Пуассоновском распределении Au и Ag-частиц [8]. Для низких содержаний аналитов в образцах СГД-2А и СТ-2А наблюдаются максимальные значения ОСКО (170 и 160 %) при максимальных значениях ОСП (-93 и 258 %). Однако для

Таблица 3

Валовые содержания золота и серебра, ОСКО и ОСП результатов анализа стандартных образцов из обучающей и тестовой выборок

Table 3

Total gold and silver contents and relative standard deviations and relative systematic errors of the analysis results for the standard specimens from the training and test samples

СО	Содержание Au, г/т		Обучающая выборка		Тестовая выборка		Содержание Ag, г/т		Обучающая выборка		Тестовая выборка	
	Аттестованное	Измеренное	ОСП, %	ОСКО, %	ОСП, %	ОСКО, %	Аттестованное	Измеренное	ОСП, %	ОСКО, %	ОСП, %	ОСКО, %
ОСО 63-86	0.023 ± 0.003	0.016 ± 0.008	-63 ÷ 57	21 ÷ 100	-67 ÷ 65	21 ÷ 110	Не аттестовано	1.2 ± 0.2	–	–	–	3 ÷ 8
ОСО 64-86	0.0076 ± 0.0008	0.008 ± 0.003	-55 ÷ 71	22 ÷ 110	-57 ÷ 111	23 ÷ 110	Не аттестовано	0.58 ± 0.09	–	–	–	2 ÷ 8
ОСО 65-86	0.0067 ± 0.0006	0.010 ± 0.004	-12 ÷ 213	28 ÷ 130	-6 ÷ 228	28 ÷ 130	Не аттестовано	0.34 ± 0.06	–	–	–	3 ÷ 17
СГХМ-4	0.11	3.0 ± 0.5*	–	–	1991 ÷ 3991*	1 ÷ 17	34	40 ± 4	0 ÷ 29	2.6 ÷ 11	-18 ÷ 41	3 ÷ 11
СГД-2А	0.004	0.0010 ± 0.0005	-94 ÷ -48	25 ÷ 170	-93 ÷ -55	26 ÷ 170	0.09	0.017 ± 0.009	-93 ÷ -62	2.8 ÷ 55	-97 ÷ -61	3 ÷ 54
СТ-2А	0.0026	0.004 ± 0.002	-31 ÷ 85	13 ÷ 95	-35 ÷ 258	21 ÷ 110	0.05	0.04 ± 0.02	-54 ÷ -2	6.2 ÷ 47	-72 ÷ 8	6 ÷ 50
СЧС-1	0.1 ± 0.02	0.04 ± 0.03	-89 ÷ 10	26 ÷ 160	-90 ÷ 10	26 ÷ 160	0.1 ± 0.02	0.09 ± 0.03	-43 ÷ 20	10 ÷ 36	-63 ÷ 50	10 ÷ 39
СП-1	2.5 ± 0.3	0.6 ± 0.2	-81 ÷ -63	9.1 ÷ 71	-82 ÷ -63	9 ÷ 71	0.47 ± 0.08	0.28 ± 0.05	-53 ÷ -30	7.5 ÷ 24	-60 ÷ -17	7 ÷ 23
РСП-1	1.44 ± 0.05	1.03 ± 0.05	-31 ÷ -24	3.8 ÷ 26	-37 ÷ -24	4 ÷ 26	29 ± 0.5	22 ± 2	-31 ÷ -21	3.1 ÷ 11	-38 ÷ -17	3 ÷ 12
РЗ-6	4.1 ± 0.1	5.5 ± 0.4	20 ÷ 49	1.9 ÷ 6.7	17 ÷ 51	2 ÷ 6.7	0.73 ± 0.08	0.70 ± 0.09	-12 ÷ 3	2.3 ÷ 7.6	-25 ÷ 21	3 ÷ 7
РКЗ-7	0.076 ± 0.006	0.065 ± 0.006	-33 ÷ 3	3.6 ÷ 38	-33 ÷ 0	4 ÷ 38	Не аттестовано	1.0 ± 0.2	–	–	–	4 ÷ 17
СЗР-3	4.25 ± 0.11	7.5 ± 0.6	58 ÷ 88	1.6 ÷ 7.6	51 ÷ 102	2 ÷ 7.7	0.715 ± 0.009	1.3 ± 0.2	68 ÷ 96	1.4 ÷ 7.3	40 ÷ 124	1 ÷ 7
СЗР-4	2.13 ± 0.05	4.0 ± 0.3	64 ÷ 97	2.3 ÷ 13	55 ÷ 111	2 ÷ 13	0.36 ± 0.003	0.9 ± 0.2	106 ÷ 161	5.5 ÷ 17	92 ÷ 206	5 ÷ 17
СЗХ-3	0.9 ± 0.1	0.88 ± 0.09	-12 ÷ 22	6.8 ÷ 19	-18 ÷ 22	7 ÷ 19	0.31 ± 0.02	0.49 ± 0.07	39 ÷ 77	0.88 ÷ 7.4	29 ÷ 103	1 ÷ 8
ОВН Au	3.7 ± 0.58	2.1 ± 0.2	-49 ÷ -38	4 ÷ 31	-51 ÷ -32	4 ÷ 31	0.68	0.50 ± 0.08	-38 ÷ -22	1.5 ÷ 9.1	-40 ÷ -3	2 ÷ 10
СЗК-3	34 ± 1	26 ± 3	-29 ÷ -18	2.6 ÷ 13	-38 ÷ -9	3 ÷ 13	5.7 ± 0.3	5.0 ± 0.6	-18 ÷ -11	2.5 ÷ 13	-35 ÷ 9	2 ÷ 12

Примечание: * – завышение результатов связано с недостаточным спектральным разрешением спектрометра Гранд (наложение линии W1 267.5867 нм).

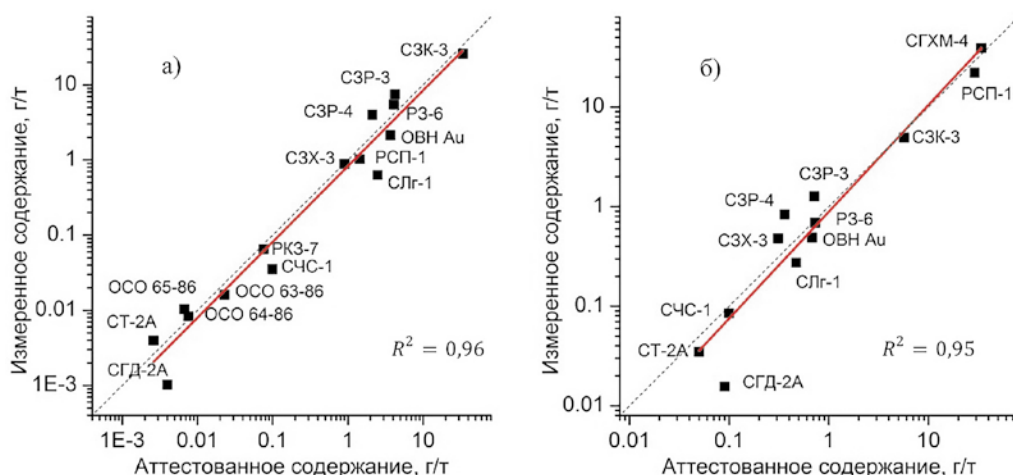


Рис. 5. Сопоставление аттестованных и измеренных валовых содержаний элементов в СО: а – золота; б – серебра
Fig. 5. Comparison of the certified and measured total contents of gold (a) and silver (b) in standard specimens

этих образцов в работах [1, 2] при близких значениях ОСКО систематические погрешности были статистически незначимы, несмотря на непредставительность использованных аналитических навесок. Такое расхождение можно объяснить неиспользованием отбраковки грубых промахов при обработке результатов анализа в этой работе.

Относительная систематическая погрешность (ОСП) является интервальной оценкой и характеризует как для тестовой, так и для обучающей выборки правильность полученных результатов. Рост величины ОСП, взятой по модулю, указывает на увеличение степени влияния на результат анализа разных СО таких факторов как отличия по матричному и гранулометрическому составам, присутствию мешающих элементов (наличие спектральных помех). Полученные в эксперименте диапазоны интервалов ОСП для обучающей и тестовой выборок близки между собой для каждого СО, но существенно отличаются для разных составов проб.

Так, неприемлемая величина ОСП для СГХМ-4 отражает неучтённое влияние спектрального наложения линии вольфрама на линию золота и необходимость улучшения спектрального разрешения в этом диапазоне длин волн. Для образца СГД-2А наблюдается существенное занижение результатов определения Au и Ag по сравнению с рекомендованными значениями, полученными из навесок 2 – 10 г аналитическими методиками с предварительным концентрированием аналитов и их отделением от матрицы. Систематическое занижение результатов определения валового содержания Au наблюдается для природных образцов черных сланцев СЧC-1 и СЛr-1. Завышены валовые содержания аналитов в образцах СЗР-3 и СЗР-4, приготовленных при смешивании расчётных масс образца СЗК-3 с «пустой» породой. Однако содержание золота в образце СЗК-3 (без разбавления) как в обучающих, так и в тестовых выборках оказывается стабильно заниженным. При определении валового

содержания серебра результаты анализа образцов СЗХ-3, СЗР-3 и СЗР-4 оказались завышены. Средние найденные значения валовых содержаний, за исключением СО СГД-2А, отличаются от аттестованных не более чем в 2-3 раза для золота, кроме СЛr-1, и менее двух раз для серебра.

При сравнении измеренных и аттестованных результатов определения валовых содержаний золота и серебра получены удовлетворительные коэффициенты корреляции, которые равны 0.96 и 0.95 соответственно (рис. 5). Количество СО с завышенными или заниженными результатами примерно одинаково, что свидетельствует о возможности улучшения точности САЭС после установления источников систематических погрешностей и разработки способов их учёта. Это позволит провести аттестацию методики САЭС в диапазонах определяемых содержаний золота и серебра и уточнить категорию точности результатов в соответствии с ОСТ 41-08205-2004 [9].

Количество частиц, содержащих золото и серебро, в СО разного состава

Полученные на комплексе «Гранд-Поток» спектры подтвердили наблюдение из работы [2], что с увеличением валового содержания количество частиц, содержащих золото, в порошковой пробе обычно растёт. На рис. 6 показаны зависимости монотонного роста зарегистрированного количества вспышек от валового содержания до концентрации 2 г/т для золота (рис. 6а) и 0.3 г/т для серебра (рис. 6б). Начиная с этих содержаний, последовательности сцинтилляционных спектров СО в каждый момент времени содержат вспышки аналита, которые невозможно разделить во времени, т.е. нарушаются условия модели САЭС [8]. При этом количество вспышек стремится к числу переключений полярности плазмы, во время которых наблюдаются «мертвые зоны» в интенсивности. За время измерения происходит 1650 таких переключений, что

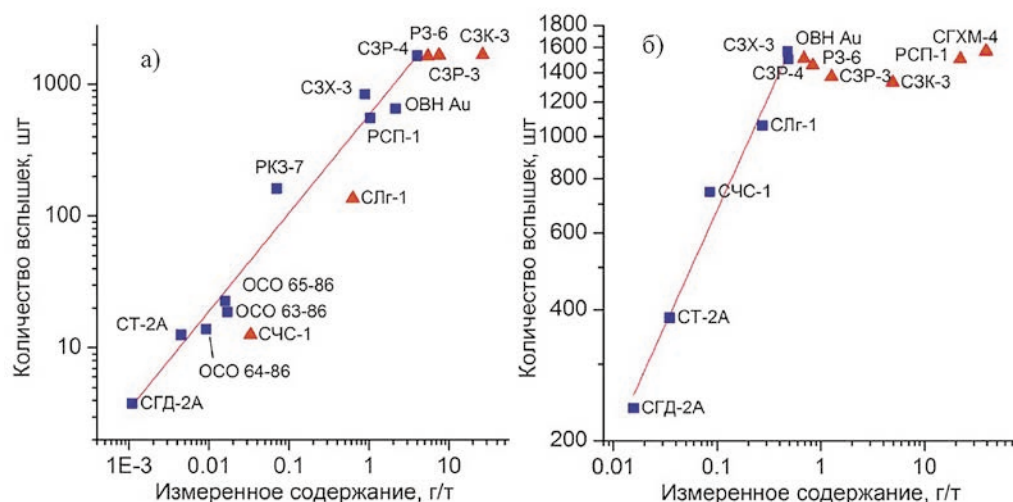


Рис. 6. Зависимости зарегистрированного количества вспышек от валового содержания: а – золота; б – серебра
Fig. 6. Curves of the recorded number of flashes versus total content of gold (a) and silver (b)

дает соответствующее количество вспышек. Снижение времени базовой экспозиции может увеличить диапазон, в котором количество вспышек будет расти линейно в зависимости от содержания, но это требует дополнительных экспериментов с рудными образцами, разбавленными «пустой» породой.

Теория метода САЭС [8] основана на измерении интенсивности индивидуальных вспышек на линиях аналита, возникающих при прохождении их частиц-носителей через плазму, и связи суммы этих интенсивностей с содержанием аналита. Для счета количества частиц, содержащих аналит, и оптимальной работы алгоритма «Расширенный» обязательным условием является разрешение вспышек во времени. Для выполнения этого условия, в случае высоких содержаний и/или присутствия большого числа мелких частиц в пробе, необходимо, чтобы величина базовой экспозиции регистрирующего устройства была согласована со временем нахождения частиц в плазме дугового разряда, а также число частиц-носителей, например, золота, проходящих через плазму в течение полной экспозиции должно быть ограниченным. Установлено, что максимальное число регистрируемых сцинтилляций, полученных в дуговом разряде за время полной экспозиции, с помощью ФЭУ должно быть не более 400 [10], для быстродействующей МАЭС с фотодиодными линейками БЛПП-369М1 – 600 [2], что соответствует верхней границе определяемых содержаний золота 5 и 10 г/т для спектрометров с этими детекторами. Такое ограничение обусловлено тем, что минеральный и гранулометрический составы анализируемых порошков непредсказуемо влияют на интенсивность вспышек от частиц-носителей золота. Исходя из этого, необходимы дополнительные исследования для установления верхней границы определяемых содержаний с помощью линейки БЛПП-2000.

В работе [8] показано, что для образцов с одинаковым валовым содержанием, но с преобладанием мелких частиц сцинтилляционный сигнал значительно уменьшается, приводя к существенному занижению результатов анализа. Количество зарегистрированных вспышек Au-частиц для образцов СЧС-1 и СЛГ-1 меньше, чем предполагает зависимость на рис. 6а, так как степень измельчения образцов СЧС-1 и СЛГ-1 выше по сравнению с большинством проанализированных СО [11]. Таким образом, сцинтилляционное определение золота в черных сланцах на исследованном оборудовании в указанных режимах получения и обработки спектров не рекомендуется выполнять без учета влияния гранулометрического состава проб.

ВЫВОДЫ

Спектральный комплекс «Гранд-Поток» с комбинированной гибридной сборкой из 12 линеек фотодетекторов БЛПП-369М1 и одной линейкой БЛПП-2000 обеспечил одновременную сцинтилляционную и интегральную регистрацию спектров при введении вещества в плазму дуги по способу просыпки-вдувания. Аналитические возможности такого оборудования оценены при определении валового содержания золота и серебра в 16 стандартных образцах различного состава.

Хорошая повторяемость полученных результатов сцинтилляционного атомно-эмиссионного определения валового содержания золота и серебра в минеральном сырье указывает на возможность аттестации методики согласно ОСТ 41-08-205-2004. Однако с целью снижения систематических погрешностей, выявлена необходимость дополнительных исследований по увеличению спектрального разрешения в диапазоне длин волн 258-269 нм и поиска способов учёта влияния матричного и гранулометрического состава проб.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1-II. С. 24-33.
2. Методика определения содержания золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением / И.Е. Васильева [и др.] // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 4. С. 201-213.
3. Лабусов В.А. Комплексы приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа на основе спектрометра «Гранд» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 4, С. 21-29.
4. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек БЛПП-2000 / С.А. Бабин [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 108-113.
5. Алгоритм обработки последовательностей спектров для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа / З.В. Семёнов [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 135-142.
6. Большая советская энциклопедия [Электронный ресурс]. URL: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/bse/95893> (дата обращения: 15.09.2016).
7. Оценка размера частиц золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением / Е.В. Шабанова [и др.] // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 4. С. 186-200.
8. Райхбаум Я.Д., Стахеев Ю.И. Сцинтилляционный спектральный метод минералогического анализа // Журн. аналит. химии. 1965. Т. 20, № 3. С. 299-304.
9. ОСТ 41-08-212-04 Управление качеством аналитической работы. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. М.: ВИМС, 2004. 24 с.
10. Прокопчук С.И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. 64 с.
11. Изучение гранулометрического состава порошков стандартных образцов природных сред / И.Е. Васильева [и др.] // Стандартные образцы. 2015. № 1. С. 39-49.

REFERENCES

1. Shabanova E.V., Bus'ko A.E., Vasil'eva I.E. [Scintillation Arc Atomic Emission Analysis of Powder Samples Using MAES with High Temporal Resolution]. *Zavodskaya laboratoriia. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials], 2012, vol. 78, no. 1-II, pp. 24-33 (in Russian).
2. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V., Bus'ko A.E., Kunaev A.B. [Technique of gold and silver determination in geological samples using high time-resolved scintillation atomic emission analysis]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2010, vol. 14, no. 4, pp. 201-213 (in Russian).
3. Labusov V.A. [A Set of Devices for Atomic-Emission Spectral Analysis Based on Grand Spectrometer]. *Zavodskaya laboratoriia. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials], 2008, vol. 74, no. 4, pp. 21-29 (in Russian).
4. Babin S.A., Labusov V.A., Seljunin D.O., Dzjuba A.A. [BLPP-2000 Array Based High-Speed Multichannel Analyzers of Atomic Emission Spectra]. *Zavodskaya laboratoriia. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials], 2015, vol. 81, no. 1-II, pp. 108-113 (in Russian).
5. Semjonov Z.V., Labusov V.A., Nekljudov O.A., Vashhenko P.V. [Algorithm for processing sequences of spectra for scintillation atomic emission spectral analysis]. *Zavodskaya laboratoriia. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials], 2015, vol. 81, no. 1-II, pp. 135-142 (in Russian).
6. *Bol'shaia sovetskaia entsiklopediia* [The Great Soviet Encyclopedia]. Available at: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/bse/95893> (accessed 15 September 2016) (in Russian).
7. Shabanova E.V., Vasil'eva I.E., Bus'ko A.E., Kunaev A.B. [Estimation of Au- and Ag- particle sizes in geological samples using high time-resolved scintillation atomic emission analysis]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2010, vol. 14, no. 4, pp. 186-200 (in Russian).
8. Raikhsbaum Ia.D., Stakheev Ju.I. [A scintillating spectrographic method for mineralogical analysis]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 1965, vol. 20, no. 3, pp. 299-304 (in Russian).
9. *OST 41-08-212-04 Upravlenie kachestvom analiticheskoi raboty. Normy pogreshnosti pri opredelenii khimicheskogo sostava mineral'nogo syr'ia i klassifikaciia metodik laboratornogo analiza po tochnosti rezul'tatov* [Quality Management analytical work. Norms of accuracy in determining the chemical composition of minerals and classification of laboratory analysis for the accuracy of the results of techniques]. Moscow, VIMS, 2004. 24 p. (in Russian).
10. Prokopchuk S.I. *Stsintillatsionnyi spektral'nyi analiz v geologii* [Scintillation spectral analysis in geology]. Irkutsk, Institut geokhimii SO RAN, 1994. 64 p. (in Russian).
11. Vasil'eva I.E., Tausenev D.S., Bus'ko A.E., Zemljanko P.V., Shabanova E.V., Zabanov Ju.A., Manohina S.N. [Study of particle size distribution of environmental certified reference materials]. *Standartnye obraztsy* [Reference Materials], 2015, no. 1, pp. 39-49 (in Russian).